

## TÉCNICAS DE EXTRAÇÕES E PROCEDIMENTOS DE *CLEAN-UP* PARA A DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) EM SEDIMENTOS DA COSTA DO CEARÁ

Rivelino M. Cavalcante\*#, Danielle M. de Lima, Leandro M. Correia e Ronaldo F. Nascimento

Departamento de Química Analítica e Físico Química, Universidade Federal do Ceará, Av. Humberto Monte, s/n, 60455-760 Fortaleza – CE, Brasil

Edilberto R. Silveira

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, Brasil

George S. S. Freire

Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, Brasil

Rommel B. Viana

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 25/6/07; aceito em 29/2/08; publicado na web em 26/8/08

EXTRACTION TECHNIQUES AND CLEAN-UP PROCEDURES FOR THE DETERMINATION OF PAHS IN SEDIMENTS OF THE CEARÁ COAST. Extraction and clean-up are essential points in polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) analysis in a solid matrix. This work compares extraction techniques and clean-up procedures for PAH analysis. PAH levels, their toxicological significance and source were also evaluated in the waters of the Cocó and Ceará rivers. The efficiency of PAH recovery was higher for the soxhlet and ultrasonic techniques. PAH recovery varied from 69.3 to 99.3%. Total PAH concentration ( $\Sigma_{\text{HPA}}$ ) varied from 720.73 to 2234.76  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Cocó river) and 96.4 to 1859.21  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Ceará river). The main PAH sources are pyrolytic processes and the levels were classified as medium so that adverse effects are possible.

Keywords: extraction technique; sediment; PAHs.

### INTRODUÇÃO

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são bastante estudados em virtude de apresentarem potenciais mutagênicos e carcinogênicos.<sup>1-3</sup> Os HPA podem ser encontrados nas mais diversas matrizes ambientais como ar, água, solo, sedimento, bem como em produtos e resíduos da indústria petroquímica.<sup>4-6</sup>

A extração e *clean-up* são pontos essenciais na análise de compostos orgânicos provenientes de matrizes sólidas.<sup>7,8</sup> Existem diversas técnicas de extrações por solventes utilizadas na extração de HPA de solo e sedimento. Porém os métodos mais utilizados são soxhlet,<sup>9,10</sup> ultra-som<sup>11,12</sup> e agitação mecânica.<sup>13,14</sup> Recentemente, técnicas como extração por fluido supercrítico (SFE), extração por solvente pressurizado (PSE) e extração por microondas foram aplicadas, apesar do custo considerável.<sup>9,15</sup> Cada técnica apresenta vantagens e desvantagens, porém a escolha se faz principalmente em função do custo, facilidade na operação, consumo de material e tempo.<sup>6,9,12</sup>

O *clean-up* utilizando adsorção em fase sólida é o método mais utilizado na “limpeza” da amostra e separação dos constituintes. Normalmente é utilizada a sílica e/ou alumina, bem como solventes apolares na eluição dos respectivos compostos. Entretanto, dependendo do procedimento ocorre um consumo elevado de adsorventes e solventes.<sup>6,8,10,11</sup>

As propriedades físico-químicas dos 16 HPA, considerados prioritários pela US-EPA, são consideravelmente diferentes, ocorre um decréscimo significativo na pressão de vapor, constante de Henry e solubilidade em água dos compostos de menores massas (2 a 4

anéis aromáticos) em relação aos de maiores massas moleculares (5 a 6 anéis aromáticos).<sup>1</sup> A complexidade da matriz e a forma em que esses compostos estão ligados é outra dificuldade na extração.<sup>6</sup> Assim, um sistema de solvente aliado a um método de extração, ambos têm que ser eficientes frente a esses percalços. Desta forma, o objetivo do presente estudo foi comparar as principais técnicas de extrações (soxhlet, ultra-som e agitação mecânica), bem como os procedimentos de *clean-up* empregados na análise de HPA em sedimento estuarino. Existe uma considerável carência de dados a respeito de HPA nos estuários brasileiros; foram avaliados os níveis de HPA, sua significância toxicológica e o tipo de fonte nos sedimentos dos rios Cocó e Ceará, utilizando a técnica de extração e procedimento de *clean-up* mais vantajosos.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Material

Foram utilizados em todos os experimentos, incluindo limpeza de material, solventes bidestilados como hexano, acetona, acetato de etila, dicloro-metano (DCM) e água Milli-Q (sistema Millipore). Os padrões dos HPA, incluindo o padrão interno (2-Flúor-bifenila), foram obtidos da Sigma-Aldrich (USA), apresentando entre 99,5 e 99,9% de pureza. Os HPA estudados foram: Naftaleno (Naf); Acenaftileno (Aci); Acenafteno (Ace); Fluoreno (Fl); Fenantreno (Fen); Antraceno (Ant); Fluoranteno (Flr); Pireno (Pir); Benzo(a)antraceno (BaA); Cri-seno (Cri); Benzo(b)fluoranteno (BbF); Benzo(k)fluoranteno (BkF); Benzo(a)pireno (BaP); Perileno (Per); Indeno(1,2,3-cd)pireno (In-cdP); Dibenzo(a,h)antraceno (DahA) e Benzo(g,h,i)perileno (BghiP). A sílica gel (70-230 mesh) e o cobre em pó foram obtidos da Merck (USA), enquanto que a alumina e o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro da Riedel-de-Haën

\*Endereço atual: Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Av. Abolição, 3207, 60165-081 Fortaleza-CE, Brasil  
\*e-mail: ribolix@yahoo.com.br

e Vetec, respectivamente. Foram utilizados na etapa de extração: banho ultra-som de 130 W e 50 kHz; soxhlet 100 mL; mesa agitadora; erlenmeyer de 250 mL; rota- evaporador e centrífuga.

### Preparo de amostras dopadas com HPA

Para o estudo da eficiência na extração de HPA proveniente de matriz sólida, foi usado sedimento estuarino proveniente do estuário Pacoti, o qual segundo Vaisman e colaboradores<sup>16</sup> é classificado como sem aporte antrópico. Na Tabela 1 estão os parâmetros físico-químicos do sedimento utilizado no trabalho, e como pode ser visto os HPA não foram detectados.

**Tabela 1.** Parâmetros físico-químicos do sedimento utilizado

Parâmetro	Nível
MO (%)	0,7
Teor de areia (%)	75,9
Teor de Silte-argila (%)	23,9
HPA (µg/kg)	nd

nd= não detectado

Para a comparação entre as técnicas de extrações e procedimentos de *clean-up*, foram usados 30 g (em triplicata) de sedimento seco (liofilizado) e dopados com os 16 HPA prioritários pela US-EPA<sup>1</sup> (concentração variando de 13,61 a 41,81 µg kg<sup>-1</sup>). A recuperação (*R*) foi realizada utilizando a equação:

$$R = \frac{\text{massa do analito após análise}}{\text{massa do analito adicionada}} \times 100$$

### Técnicas de extrações

Foram comparadas as técnicas tradicionais utilizadas nas extrações de HPA em matrizes sólidas. Para as extrações foram usados procedimentos semelhantes aos sugeridos pela US-EPA entre outros trabalhos (Tabela 2). Complementando foram testados dois sistemas de solventes (Tabela 2).

**Tabela 2.** Principais variáveis nas técnicas de extração

Técnica	Quantidade de solvente	Tempo de extração
Sohxlet <sup>10</sup>	160 mL acetona/hexano (1:1, v/v)	6 h (6 ciclos/hora)
	160 mL acetona/DCM (1:1, v/v)	
Ultra-som <sup>11</sup>	4 x 40 mL acetona/hexano (1:1, v/v)	4 x 10 min
	4 x 40 mL acetona/DCM (1:1, v/v)	
Agitação mecânica (A.M.) <sup>13</sup>	160 mL acetona/hexano (1:1, v/v)	24 h
	160 mL acetona/DCM (1:1, v/v)	

### Procedimento de *clean-up*

Existem vários procedimentos de *clean-up*, porém a cromatografia de adsorção usando coluna é o mais usado na análise de HPA. Para o estudo foi utilizado sistema de *clean-up* sugerido pela US-EPA, bem como os de outros trabalhos (Tabela 3). Para os procedimentos de *clean-up* foram utilizadas colunas de 25 cm por 1 cm diâmetro interno e a eluição ocorreu até a saída do volume morto (variando de 15 a 20 mL). Os adsorventes foram ativados por 24 h a 250 °C, enquanto que o cobre em pó, por lavagem com HCl 0,1 M seguido por acetona e armazenado em hexano.

### Preparo de amostra para análise de HPA em sedimento

Em todos os experimentos foram utilizados 30 g de sedimento seco, o qual foi primeiramente dopado com a solução de HPA, mantido sob agitação por 30 min, e em seguida extraídos com solventes utilizando as diferentes técnicas (Tabela 2). Após, o extrato foi centrifugado a 4000 rpm por 10 min (exceto quando utilizado soxhlet), pré-concentrado para 2 mL em rota evaporador e fluxo de N<sub>2</sub>. O *clean-up* foi realizado utilizando cromatografia de adsorção com coluna de vidro, conforme os diferentes procedimentos (Tabela 3). Após adição do extrato na coluna de adsorção, os compostos foram eluídos com diferentes sistemas de solventes, utilizando os respectivos procedimentos (Tabela 3). O volume do eluato foi reduzido para 100 µL, adicionado o padrão interno e, finalmente, cada extrato foi injetado em um sistema cromatográfico (CG-DIC) em duplicata.

### Análise por CG-DIC

Foi utilizado um cromatógrafo a gás, modelo CG17A-Shimadzu, interfaciado com um detector de ionização por chama (DIC), acoplado com uma coluna DB-5 J&W *Scientific* (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm de filme). As temperaturas do injetor e detector foram de 280 e 300 °C, respectivamente. A temperatura de programação teve início a 60 °C permanecendo por 10 min, aumentando para 120 °C a uma taxa de 30 °C min<sup>-1</sup>, em seguida para 230 °C a uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup> e, finalmente, para 305 °C a 3 °C min<sup>-1</sup>. Foram injetados 2 µL da amostra no modo *split* (1:20), utilizando hidrogênio como gás de arraste, a um fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Para melhorar a definição, principalmente dos últimos HPA eluídos da coluna, foi utilizado um programa de pressão (início em 53 até 98 Kpa a uma taxa de 2 Kpa min<sup>-1</sup>). Os compostos foram quantificados por meio de curva de calibração por padrão interno e o coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) variou de 0,9899 a 0,9989. O limite mínimo de detecção variou de 0,2 a 0,5 µg mL<sup>-1</sup>. A confirmação dos HPA estudados foi através de um cromatógrafo a gás CG 17A acoplado a um detector de espectrometria de massa (marca Shimadzu GCMS-QP5050), utilizando também uma biblioteca de dados *Class 3000* da Wiley.

### Amostragem nos rios Cocó e Ceará

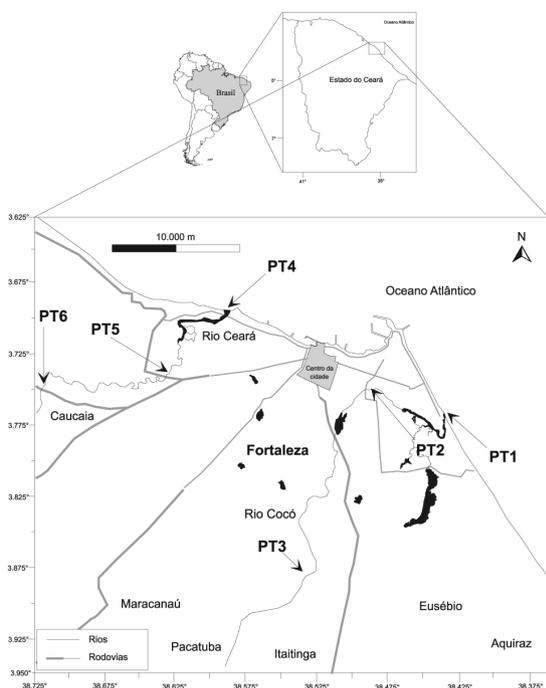
A região metropolitana de Fortaleza está localizada na costa do Oceano Atlântico na região Nordeste do Brasil. Possui uma população de 3.415.455 habitantes e uma frota veicular próxima de 550.000.<sup>18</sup> Os dois principais rios são o Ceará e o Cocó, os quais são caracterizados por apresentarem seus estuários inseridos em áreas de intensa urbanização, sendo alvo de vários impactos, principalmente do lançamento de diversos tipos de efluentes.<sup>16</sup> Apesar da ascensão industrial ocorrida nos últimos anos, existe uma grande escassez em dados da qualidade das águas e sedimentos dos respectivos rios, principalmente no que se refere à poluição por compostos orgânicos.

Foram selecionados três sítios no rio Cocó e três sítios no rio Ceará para a amostragem e determinação de HPA (Figura 1). Todo o material sedimentar foi guardado a baixa temperatura, em caixas de alumínio devidamente limpas e rotuladas. Para a etapa de análise, os sedimentos foram descongelados, liofilizados, separados do material grosseiro (0,84 mm) e uma massa de 30 g foi utilizada para a etapa de extração e *clean-up*. Os HPA foram extraídos do sedimento com hexano/acetona (1:1 v/v) utilizando a técnica de ultra-som e *clean-up* com hexano e acetato de etila (procedimento LAT). A eficiência na recuperação foi estimada usando padrões *surrogates* deuterados (Acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12).

**Tabela 3.** Procedimentos de *clean-up* utilizados no estudo

Procedimento	Coluna de adsorção	Sistema de eluição	Quant. de solvente*
USEPA <sup>17</sup>	10 g Sílica gel e 2 cm de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anidro	40 mL DCM (fração alifática), 25 mL pentano, 25 mL DCM/ pentano (2:3)	50 mL DCM 40 mL pentano
Alternativo (Met1)	8 g Sílica gel, 8 g Alumina básica, 3 cm de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anidro e 5 g de Cu em pó	30 mL hexano (fração alifática), 20 mL hexano/DCM (9:1), 40 mL hexano/DCM (4:1)	30 mL DCM 60 mL hexano
LAT <sup>a</sup>	8 g Sílica gel, 4 g Alumina básica, 3 cm de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anidro e 0,3 cm de Cu em pó	30 mL hexano (fração alifática), 40 mL hexano/acetato etila (39:1), 20 mL hexano/acetato etila (8:2).	87 mL hexano 3 mL acetato etila

<sup>a</sup>Otimizado no laboratório. \*Não foi considerado o volume gasto na preparação da coluna e nem na troca de solvente

**Figura 1.** Sítios de amostragem nos rios Coco e Ceará

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Efeito do solvente sobre a extração de HPA

A eficiência de recuperação na extração de HPA utilizando soxhlet variou de 43,8 a 103,7% (utilizando hexano/acetona) e 33,9 a 89,9% (utilizando DCM/acetona) (Figura 2). As eficiências nas extrações dos HPA para ambos os sistemas de solventes foram satisfatórias e comparáveis frente aos resultados de Helaleh e colaboradores (eficiência de 65,6 a 91,8%)<sup>6</sup> e Song e colaboradores (eficiência 42,6 a 90,3%).<sup>13</sup>

Conforme mostrado na Figura 2, as eficiências nas recuperações de HPA utilizando hexano/acetona, comparada à extração usando DCM/acetona, são insignificantes para os compostos de 2 e 3 anéis. Por outro lado, apresenta um leve decréscimo para os compostos de 4 e 5 anéis (BbF) e acréscimo para os outros de 5 (BkF, BaP e DahA) e de 6 anéis. Os HPA de 4 anéis são extraídos mais eficientemente

usando o DCM/acetona, provavelmente por ser um sistema com índice de polaridade ( $p' = 4,4$ ) maior que hexano/acetona ( $p' = 2,7$ ), ou seja, mais polar. No caso dos HPA de 2 e 3 anéis, era esperado que o sistema DCM/acetona apresentasse também maior recuperação na extração desses HPA (baseado no índice de polaridade), já que esses compostos são os mais polares. Em contra partida, em virtude do longo tempo de aquecimento (80 a 100 °C) e maiores volatilidades dos respectivos compostos, a diferença na recuperação é insignificante, até mesmo quando comparada à promovida por um sistema de solvente mais apolar. Na recuperação de alguns HPA de 5 e os de 6 anéis, a influência do índice de polaridade do solvente pode ser observada mais claramente, pois nesses compostos o aquecimento não influencia tanto como nos de menores massas moleculares. Assim, o sistema hexano/acetona promove melhor eficiência de extração em virtude da natureza mais apolar, a qual é semelhante aos dos HPA de massas moleculares maiores.

Utilizando ultra-som como técnica de extração, as eficiências nas recuperações de HPA foram equivalentes para ambos os sistemas de solventes testados, porém foi observado também um efeito promovido pela natureza da polaridade do solvente para os HPA de diferentes massas moleculares. A recuperação variou de 50,3 a 101,7% (hexano/acetona) e 54,2 a 97,9% (DCM/acetona) (Figura 2). Para os HPA de menores massas moleculares a recuperação foi mais acentuada utilizando DCM/acetona, enquanto que para os HPA de maiores massas moleculares, foi utilizando hexano/acetona.

A agitação mecânica foi a técnica que apresentou as menores eficiências de recuperações para ambos os sistemas de solventes. As eficiências das recuperações variaram de 12,6 a 87,5% (hexano/acetona) e 27,5 a 74,4% (DCM/acetona) (Figura 2). Apesar desta técnica não utilizar aquecimento, o que reduz principalmente a perda dos compostos mais voláteis, os dois sistemas de solventes não foram eficientes nas extrações dos HPA. Desta forma, o solvente não é o fator preponderante na extração de HPA utilizando agitação mecânica, talvez seja necessário um fator que aumente a energia cinética (como aquecimento e sonicação) e, conseqüentemente, favoreça a extração.

Para ambos os sistemas de solventes estudados verificou-se um efeito discreto promovido principalmente em virtude da ampla diferença nos parâmetros físico-químicos dos HPA estudados. A diferença insignificante na eficiência de recuperação na extração de HPA entre os dois sistemas de solventes testados é justificada levando-se em consideração os principais parâmetros químicos das duas misturas. Além dos índices de polaridade bem próximos, a constante dielétrica

( $\epsilon$ ), a qual pode ser usada como comparação na medida da polarizabilidade de solventes, é também semelhante para ambas as misturas (DCM/acetona  $\epsilon=14,0$  e hexano/acetona  $\epsilon=11,5$ ), ou seja, bastante apolares quando comparadas com a da água ( $\epsilon=80$ ).

A diferença insignificante na eficiência de extração de HPA não diferencia na escolha entre os dois sistemas de solventes estudados, porém é no risco à saúde em que se encontra a distinção entre as misturas. Segundo a IARC (*International Agency for Research on Cancer*)<sup>19</sup> o DCM pertence ao grupo 3, o qual não é classificado como carcinogênico a humanos. Em contra partida, para a NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health*)<sup>20</sup> o mesmo apresenta-se com potencial carcinogênico ocupacional (causador de tumores no pulmão, fígado e glândulas salivares), comprovado em animais. Diferentemente, o hexano não apresenta nenhuma restrição em ambas às agências reguladoras. Além do mais, o protocolo de Quioto sugere a substituição dos compostos organos-clorados por outros menos tóxicos.

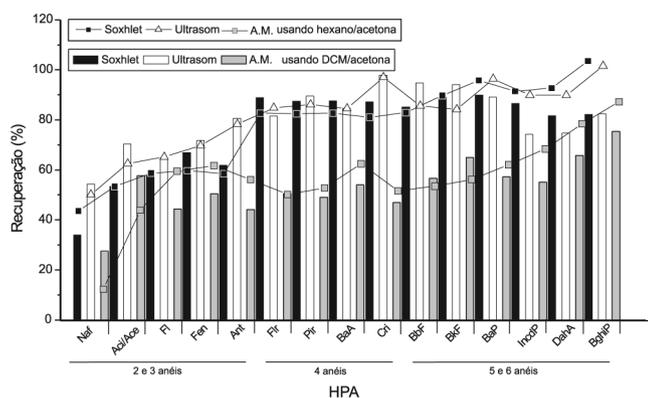


Figura 2. Comparação das eficiências de recuperações de HPA usando as técnicas de extrações e solventes estudados

As três técnicas testadas apresentaram vantagens e desvantagens. Excluindo a agitação mecânica, as técnicas de soxhlet e ultra-som apresentaram eficiência satisfatória e semelhante na recuperação de HPA, utilizando ambos os solventes testados. Desta forma, a comparação entre os métodos deve levar em conta outros parâmetros. O inconveniente da técnica de soxhlet é o tempo dispensado (entre 6 a 48 h), o excessivo gasto de água (22 L/h), consumo de cartuchos de celulose e a possibilidade de uma única amostra por vez. Por outro lado, a extração utilizando ultra-som, pode ser realizada com várias amostras no mesmo tempo e rapidamente (5 a 20 min), tendo como desvantagem o gasto de energia.

### Comparação entre os procedimentos de *clean-up*

A mesma importância na escolha de uma boa técnica de extração é a escolha do procedimento de *clean-up*, pois caso contrário, a alta eficiência na extração pode ser comprometida na etapa do *clean-up*. Os três procedimentos de *clean-up* utilizados no estudo apresentaram eficiência satisfatória na recuperação de HPA. Isto se deve principalmente em virtude da proximidade dos valores eluotrópicos ( $e^\circ$ ) das misturas de eluição (Tabela 4).

O procedimento de *clean-up* da US-EPA apresentou recuperação variando de 69,7 a 85,7% ( $81,1 \pm 5,3\%$ ), enquanto que o procedimento Met1 de 69,3 a 94,6% ( $85,5 \pm 8,0\%$ ) e o procedimento LAT de 71,0 a 99,3% ( $86,2 \pm 9,3\%$ ) (Figura 3). Utilizando o teste F unilateral (software SPSS-12), no qual foi verificado se as precisões dos procedimentos Met1 e LAT são significativamente menores que a do procedimento considerado padrão (procedimento US-EPA),

Tabela 4. Valores eluotrópicos das misturas de eluição

Mistura	$e^\circ$
DCM/pentano (2:3 v/v)	0,128
Hexano/acetato etila (39:1 v/v)	0,011
Hexano/acetato etila (8:2 v/v)	0,090
DCM/hexano (1:9 v/v)	0,032
DCM/hexano (2:8 v/v)	0,064

os resultados revelam que não existe variação significativa entre a precisão dos procedimentos estudados, em nível de 5%.

Os cromatogramas (não mostrados) dos procedimentos Met1 e LAT apresentaram-se bem mais “definidos” que os da US-EPA. Isto talvez se deva ao fato do procedimento da US-EPA não utilizar alumina, a qual contribui com retenção de mais constituintes, bem como utilizar uma mistura de eluição com valor eluotrópico mais alto, a qual pode eluir compostos mais polares indesejáveis (considerados interferentes).

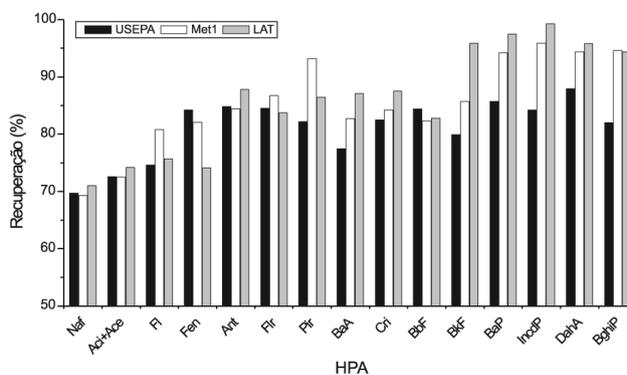


Figura 3. Recuperações de HPA usando os procedimentos de *clean-up* estudados

### Distribuição de HPA em sedimentos dos rios Cocó e Ceará

A média do somatório da concentração dos HPA ( $\Sigma_{\text{HPA}}$ ) foi de  $1.406,91 \mu\text{g kg}^{-1}$  ( $720,73 - 2.234,76 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) e  $846,89 \mu\text{g kg}^{-1}$  ( $96,4 - 1.859,21 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) para os rios Cocó e Ceará, respectivamente (Tabela 5). Os maiores  $\Sigma_{\text{HPA}}$  foram observados em ambos os pontos PT1 e PT4 os quais foram amostrados nas fozes dos rios Cocó e Ceará. Murphy e colaboradores<sup>21</sup> relatam que mais de 90% dos hidrocarbonetos adsorvidos no material particulado dos rios não ultrapassam a região estuarina. Isto é plausível, uma vez que alterações bruscas nas condições físico-químicas dos estuários ocorrem devido à influência da água oceânica. A salinidade aumenta a adsorção dos poluentes ao sedimento estuarino, fazendo que os poluentes hidrofóbicos se concentrem na região estuarina.<sup>22</sup> O aumento na força iônica promove um acréscimo de até 22% na adsorção de HPA em sedimento.<sup>23</sup> Desta forma, a região estuarina funciona como um sumidouro de partículas transportadas pelos rios, as quais incluem os poluentes nocivos ao equilíbrio da biota.

Apesar dos  $\Sigma_{\text{HPA}}$  nos rios Cocó e Ceará estarem abaixo de áreas com intensa atividade envolvendo manuseio de petróleo (Baía de Todos os Santos, estuário da Lagoa dos Patos e Narragansett), os níveis encontrados neste estudo estão próximos de algumas áreas urbanas (Deep Bay, Mai Pó e São Sebastião) com atividades esporádicas envolvendo manuseio de petróleo, como portos e terminais de óleo (Tabela 6). Em contra partida, é importante ressaltar que segundo a classificação sugerida por Benlahcer e colaboradores,<sup>24</sup> o  $\Sigma_{\text{HPA}}$  encontrado nos pontos PT1 a PT5 é de nível médio a alto,

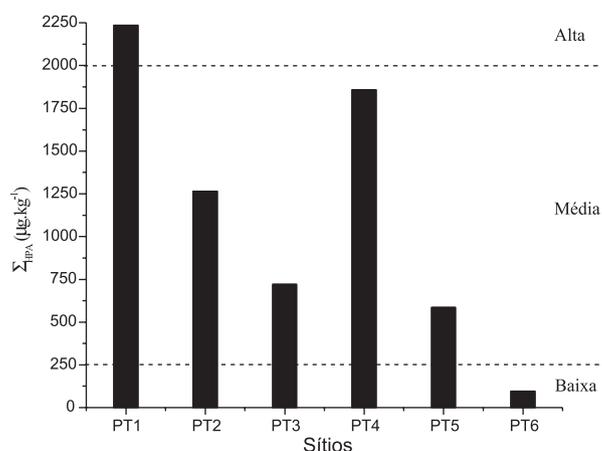
**Tabela 5.** Concentração individual de HPA e  $\Sigma_{\text{HPA}}$  nos sítios amostrados

HPA	rio Cocó			rio Ceará		
	PT1	PT2	PT3	PT4	PT5	PT6
Naf	55,24	30,70	47,61	38,35	20,30	5,76
Aci+Ace	38,06	20,92	23,04	25,78	27,59	Nd
Fl	12,21	7,46	19,92	10,33	21,93	Nd
Fen	54,95	34,64	80,50	49,38	33,25	9,73
Ant	26,70	16,47	27,88	23,01	33,92	3,37
Flr	164,79	102,56	78,60	144,49	26,03	19,01
Pir	156,34	98,49	56,70	140,36	45,49	13,72
BaA	152,79	95,91	64,29	136,23	44,01	7,77
Cri	123,26	77,94	56,64	111,45	46,56	6,85
BbF	294,22	194,23	72,91	288,51	48,60	8,81
BkF	262,16	97,27	30,57	210,16	41,97	3,70
BaP	249,85	156,07	57,88	220,66	46,56	7,00
Per	87,29	44,15	70,61	76,11	58,24	17,07
IncdP	277,75	170,43	50,43	236,89	46,15	6,10
DahA	65,18	40,98	15,76	58,29	50,36	Nd
BghiP	301,26	121,20	38,02	165,32	52,33	4,60
$\Sigma_{\text{HPA}} \text{ (sem Per)}$	2.234,76	1.265,25	720,73	1.859,21	585,06	96,40

Nd= não detectado

típico dos de áreas urbano-industriais (Figura 4). Desta forma, os dados mostram que a cidade de Fortaleza apresenta níveis de HPA nos sedimentos dos seus principais rios, próximos aos de cidades urbanas com grau de desenvolvimento industrial superior. Isto pode estar ligado ao relatado por Vasconcelos e Freire.<sup>31</sup> Segundo estes autores, o desmatamento, que ocasiona assoreamento, barragens clandestinas e aterramentos de alguns pontos do rio para ocupação urbana e comercial, é o principal responsável por mudanças na hidrodinâmica do rio Cocó, e pode ser o principal fator para a diminuição na dispersão dos efluentes lançados.<sup>31</sup>

Em ambos os rios estudados, muitas famílias sobrevivem da captura de moluscos, crustáceos e peixes. Apesar da biomagnificação na cadeia trófica não ser um processo claro, organismos bentônicos são os principais elos entre compostos químicos contidos nos sedimentos e sua distribuição sob a cadeia alimentar.<sup>32</sup> Desta forma, critérios de qualidade de sedimentos, estabelecidos pela Agência Ambiental Canadense<sup>33</sup> foram aplicados para a avaliação da significância toxico-

**Figura 4.** Classificação da poluição por HPA**Tabela 6.** Comparação dos níveis de HPA com outros locais

Local	Atividade	Varição do $\Sigma_{\text{HPA}}$
Baía de todos os Santos, Salvador-Brasil <sup>25</sup>	Urbana/ petroquímica	8,0 – 4.163,0 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Estuário da Lagoa dos Patos, Rio Grande-Brasil <sup>26</sup>	Petroquímica/ portuária	37,7-11.779,9 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Canal de São Sebastião, São Paulo-Brasil <sup>27</sup>	Urbana/ petroquímica	20,4 – 200,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Narragansett, USA <sup>28</sup>	Petroquímica	569,0 – 216.000,0 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Deep Bay, China <sup>29</sup>	Portuária/ petroquímica	237,0 – 726,0 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Mai Po, China <sup>30</sup>	Urbana/ petroquímica	685,0 – 4.680,0 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Rio Cocó, Fortaleza-Brasil	Urbana	720,73 – 2.234,76 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Rio Ceará, Fortaleza-Brasil	Urbana	96,4 – 1.859,21 $\mu\text{g.kg}^{-1}$

lógica dos sedimentos desses locais (Tabela 7). Padrão de Qualidade Temporário (PQT) e Nível de Efeito Provável (NEP) são ferramentas de interpretações flexíveis para a avaliação da significância toxicológica ambiental dos dados químicos do sedimento e também para priorização de ações e decisões governamentais.<sup>33</sup> As concentrações de HPA em sedimentos abaixo do PQT, normalmente, não provocam efeitos adversos sobre os organismos aquáticos, enquanto as concentrações acima do NEP são frequentemente associadas a efeitos biológicos adversos.<sup>33</sup>

Como pode ser verificado na Tabela 7, nenhum dos dados apresentou valores maiores que o NEP, entretanto de 16,6 a 83,4% apresentaram níveis entre o PQT e NEP. Os níveis de Fen e Ant ficaram abaixo do PQT, em contra partida o Naf, Ace+Ace, BaA e BaP apresentaram mais de 50% de suas concentrações entre o PQT e NEP. As concentrações de HPA entre esses dois limites caracterizam ambientes onde efeitos adversos podem ser ocasionalmente observados em organismos aquáticos.<sup>33</sup>

Apesar da origem do Per ainda ser uma grande incógnita, diversos estudos utilizam a razão molecular do Per com outros HPA como marcador geoquímico na distinção de aportes naturais

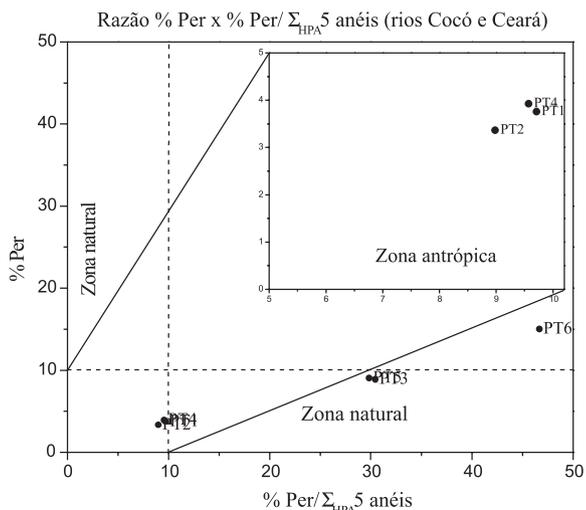
**Tabela 7.** Padrão de qualidade em sedimento (PQT), nível de efeito provável (NEP) e incidência (%)

HPA	PQT ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	NEP ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	PQT < % < NEP
Naf	34,6	391,0	50 %
Aci + Ace	12,6	1017,0	83,4 %
Fl	21,2	144,0	16,6 %
Fen	86,7	544,0	0 %
Ant	46,9	245,0	0 %
Flr	113,0	1494,0	33,3 %
Pir	153,0	1398,0	16,6 %
BaA	74,8	693,0	50 %
Cri	108,0	846,0	33,3 %
BaP	88,8	763,0	50 %

de antrópicos para sedimentos estuarinos e marinhos.<sup>34,35</sup> A % Per indica a porcentagem da concentração de Per em relação ao total de HPA não-substituídos, sendo que valores superiores a 10% sugerem ambientes naturais.<sup>34</sup> Segundo Tolosa e colaboradores,<sup>35</sup> se a razão da percentagem da concentração do Per pela concentração total da soma dos HPA de 5 anéis aromáticos ( $\% \text{Per} / \Sigma_{\text{HPA}} 5 \text{ anéis}$ ) for maior que 10%, indica uma provável entrada de produto proveniente de diagênese (natural) e no caso de razão menor que 10%, provável processo de origem antrópica.

A % Per versus a %  $\text{Per} / \Sigma_{\text{HPA}}$  de 5 anéis, para ambos os rios Cocó e Ceará está mostrada na Figura 5. Como pode ser verificado, os pontos PT1, PT2 e PT4 apresentam aportes antrópicos. Desta forma, o rio Cocó apresenta dois locais com aportes antrópicos e isso pode ser explicado pelo fato de que o mesmo atravessa uma boa parte da cidade de Fortaleza, principalmente em áreas de alto poder aquisitivo e, conseqüentemente, de grande fluxo automobilístico, diferentemente do rio Ceará. Além do mais, o rio Cocó é circundado por um grande número de ruas e avenidas pavimentadas e que, em períodos de chuva, drenam a água para a calha do rio, carregando assim poluentes produzidos a partir das atividades urbanas (*runoff* urbano).

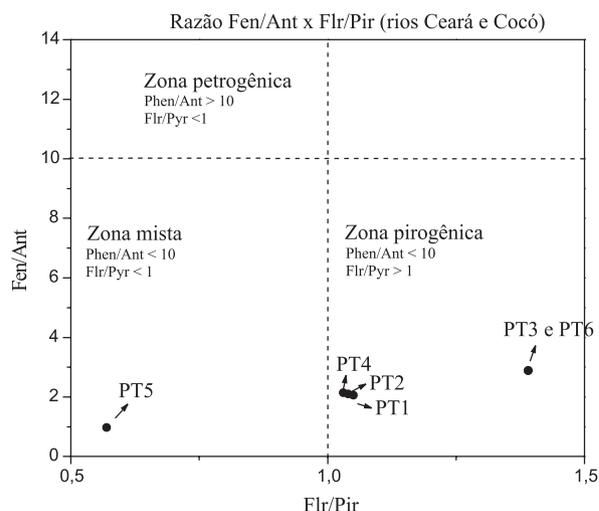
Apesar de evidências do aporte antrópico de HPA em alguns pontos dos rios Cocó e Ceará, outras razões moleculares podem ser utilizadas para auxiliar na distinção do tipo de fonte emissora (petrogênica ou pirolítica). Em virtude de diferenças nas propriedades termodinâmicas e características cinéticas de alguns HPA, é possível estabelecer com precisão a fonte dos compostos para os

**Figura 5.** Estimativa do aporte para os rios Cocó e Ceará

sedimentos.<sup>24,30,34</sup> Processos envolvendo alta temperatura, tal como combustão da matéria orgânica (processo pirolítico), geram HPA com razão Fen/Ant < 10, enquanto a lenta maturação da matéria orgânica durante a catagênese (processo petrogênico) leva à razão Fen/Ant > 10.<sup>24,34</sup> Da mesma forma, a razão Flr/Pir > 1 e Flr/Pir < 1, origem pirolítica e petrogênica, respectivamente.<sup>24,34</sup>

Conforme mostrado na Figura 6, a maioria dos sítios apresenta como fonte primária HPA proveniente de processo pirolítico. Cavalcante,<sup>36</sup> utilizando modelos receptores, verificou que a atmosfera de Fortaleza é enriquecida de HPA proveniente principalmente da queima de gasolina e em menor proporção de óleo diesel, refletindo a considerável frota veicular de Fortaleza (550.000 veículos). Embora seja significativa HPA da queima de carvão e madeira.<sup>36</sup> O ponto PT5 no rio Ceará exibe fonte mista e este comportamento também é verificado em outros rios inseridos em centros urbanos,<sup>30</sup> sendo típico de regiões com aporte de várias fontes como industrial, combustão de derivados de petróleo, queima de carvão e *runoff* urbano.<sup>37</sup>

Desta forma, os dados sugerem que os sedimentos dos principais rios da cidade de Fortaleza estão registrando a poluição causada pelo produto da queima das fontes de energia utilizada na cidade, através de deposição atmosférica e/ou *runoff* urbano.

**Figura 6.** Razão Fen/Ant versus Flr/Pir dos sedimentos dos rios Cocó e Ceará

## CONCLUSÃO

Ambos os sistemas de solventes utilizados nas extrações de HPA apresentaram satisfatória recuperação. Em virtude da menor toxicidade e risco ocupacional, o sistema hexano/acetona apresentou mais vantagens frente ao DCM/acetona. As eficiências nas recuperações dos procedimentos de *clean-up* estudados não apresentaram diferenças significativas. Assim, para a determinação de HPA em sedimento estuarino, foi mais vantajoso utilizar a técnica de ultra-som, hexano/acetona como solvente de extração e *clean-up* com hexano e acetato de etila.

O somatório da concentração dos HPA ( $\Sigma_{\text{HPA}}$ ) variou de 720,73 a 2.234,76  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (rio Cocó) e de 96,4 a 1.859,21  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (rio Ceará) e esses níveis estão próximos aos de cidades urbanas com graus de desenvolvimentos industriais superiores aos de Fortaleza. Os níveis são classificados como médios, entretanto os dados revelam que efeitos adversos podem ser ocasionalmente observados em organismos aquáticos.

Nos sítios localizados nas fozes dos rios foram observados os maiores níveis e aportes antrópicos provenientes de processos pirolíticos. Podemos verificar que os produtos da queima de combustíveis

fósseis e outras fontes de energia são responsáveis pela poluição dos dois principais rios da cidade, através de deposição atmosférica e *runnoff* urbano.

## REFERÊNCIAS

1. Lopes, W. A.; de Andrade, J. B.; *Quim. Nova* **1995**, *19*, 497.
2. Neto, A. D. P.; Moreira, J. C.; Dias, A. E. X. O.; Arbilla, G.; Ferreira, L. F. V.; Oliveira, A. S.; Barek, J.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 765.
3. Chen, G.; White, P. A.; *Mutat. Res.* **2004**, *567*, 151.
4. Vasconcellos, P. C.; Artaxo, P. E.; Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 385.
5. Azevedo, D. A.; Gerchon, E.; Reis, E. O.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 292.
6. Helaleh, M. I. H.; Al-Omair, A.; Nisan, A.; Gevao, B.; *J. Chromatogr.* **2005**, *1083*, 153.
7. Aquino Neto, F. R.; Nunes, D. S. S.; *Cromatografia - princípios básicos e técnicas afins*, 1ª ed., Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2003, p. 1-10.
8. Cavalcante, R. M.; Filho, N. S. M.; Viana, R. B.; Oliveira, I. R. N.; Nascimento, R. F.; Silveira, E. R.; Freire, G. S. S.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 560.
9. Hawthorne, S. B.; Grabanski, C. B.; Martin, E.; Miller, D. J.; *J. Chromatogr.* **2000**, *892*, 421.
10. <http://www.epa.gov> - SW846 on-line, Method 3540c, acessada em Julho 2006.
11. <http://www.epa.gov> - SW846 on-line, Method 3550b, acessada em Julho 2006.
12. Banjoo, D. R.; Nelson, P. K.; *J. Chromatogr.* **2005**, *1066*, 9.
13. Song, Y. F.; Jing, X.; Fleischmann, S.; Wilke, B.-M.; *Chemosphere* **2002**, *48*, 993.
14. Brito, E. M. S.; Vieira, E. D. R.; Torres, J. P. M.; Malm, O.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 941.
15. Pastor, A.; Vazquez, E.; Ciscar, R.; de la Guardia, M.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *344*, 241.
16. Vaisman, G.; Marins, R. V.; Lacerda, L. D.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2005**, *74*, 582.
17. <http://www.epa.gov> - SW846 on-line, Method 3630c, acessada em Julho 2006.
18. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; <http://www.ibge.gov.br>, acessada em Outubro 2007.
19. <http://www.iarc.fr>, acessada em Novembro 2006.
20. <http://www.cdc.gov/niosh/npg.html>, *Pocket Guide to Chemical Hazards*, acessada em Novembro 2006.
21. Murphy, P. P.; Bates, T. S.; Curl, H. C., Jr.; Feely, R. A.; Burger, R. S.; *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **1988**, *27*, 461.
22. Brunk, B. K.; Jirka, J. H.; Lion, L. W.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1119.
23. Hegemen, W. J. M.; Van der Weijden, C. H.; Loch, J. P. G.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 363.
24. Benlahcen, K. T.; Chaoui, A.; Budzinski, H.; Bellocq, J.; Garrigues, P. H.; *Mar. Pollut. Bull.* **1997**, *34*, 298.
25. Venturini, N.; Tommasi, L. R.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, *48*, 97.
26. Medeiros, P. M.; Bicego, M. C.; Castelao, R. M.; Rosso, C. D.; Fillmann, G.; Zamboni, A. J.; *Environment International* **2005**, *31*, 77.
27. Medeiros, P. M.; Bicego, M. C.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, *49*, 761.
28. Hartmann, P. C.; Quinn, J. G.; Cairns, R. W.; King, J. W.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, *48*, 351.
29. Zhang, J.; Cai, L.; Yuan, D.; Chen, M.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, *49*, 479.
30. Tam, N. F. Y.; Ke, L.; Wang, X. H.; Wong, Y. S.; *Environ. Pollut.* **2001**, *114*, 255.
31. Vasconcelos, F. P.; Freire, G. S. S.; *Arquivo Ciências do Mar*, editora UFC: Fortaleza, 1987.
32. van der Oost, R.; Beyer, J.; Vermeulen, N. P. E.; *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2003**, *13*, 57.
33. CEQG (*Canadian Environmental Quality Guidelines*), 1999; <http://www.ec.gc.ca>, acessada em Abril 2007.
34. Baumard, P.; Budzinski, H.; Michon, Q.; Garrigues, P.; Burgeot, T.; Bellocq, J.; *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **1998**, *47*, 77.
35. Tolosa, I.; de Mora, S.; Sheikholeslami, M. R.; Villeneuve, J. P.; Bartocci, J.; Cattini, C.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, *48*, 44.
36. Cavalcante, R. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2007.
37. Vane, C. H.; Harrison, I.; Kim, A. W.; *Sci. Total Environ.* **2007**, *374*, 112.